

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10255 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/388, D06M 15/643 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03593 (72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. März 2001 (29.03.2001) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERZIG, Christian [DE/DE]; Ludwig-Felber-Strasse 16, 83329 Waging am See (DE). BANFIC, Robert [HR/DE]; Engelhardsgasse 2, 90402 Nürnberg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Anwälte: DEFFNER-LEHNER, Marian usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

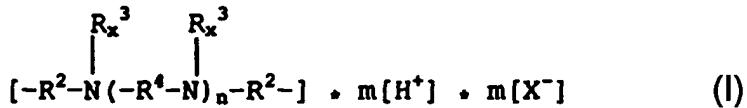
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(30) Angaben zur Priorität:
100 36 678.3 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ORGANOSILICON COMPOUNDS COMPRISING AMMONIUM GROUPS

(54) Bezeichnung: AMMONIUMGRUPPEN AUFWEISENDE ORGANOSILICIUMVERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to novel organosilicon compounds comprising ammonium groups, said compounds being soluble in isopropanol or diethylene glycol monobutyl ether, and containing: a) at least one structural unit of general formula (I) wherein R² represents a bivalent organic radical containing a hydroxyl group which is conditioned by a ring opening of an epoxy group; R³ represents a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon radical comprising 1 to 60 carbon atoms per radical, and can be split or substituted by at least one separate heteroatom chosen from the group consisting of nitrogen, oxygen, sulphur or halogen atoms; R⁴ represents a bivalent hydrocarbon radical comprising 1 to 10 carbon atoms per radical; n represents 0 or a whole number from 1 to 10; m represents a whole number from 1 to the total number of nitrogen atoms in (I); x represents 0 or 1; and X⁻ represents an anion, b) at least one siloxane unit of general formula (II), and c) at least two siloxane units of general formula (III) wherein R, R¹, a and b have the designation cited in patent claim (1), provided that the siloxane units of formula (III) are connected to the structural unit of formula (I) via the Si atoms via the R² radicals.

A1

WO 02/10255 (57) Zusammenfassung: Beschrieben werden neue Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die in Isopropanol oder Diethyenglycolmonobutylether löslich sind, enthaltend: a) mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel (I), wobei R² ein zweiwertiger organischer Rest, der eine durch eine Ringöffnung einer Epoxygruppe bedingte Hydroxylgruppe enthält, ist, R³ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet, R⁴ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, m eine ganze Zahl von 1 bis zur Gesamtanzahl der Stickstoffatome in (I) ist, x 0 oder 1 ist und X⁻ ein Anion ist; b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel (II) und c) mindestens zwei Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel (III), wobei R, R¹, a und b die im Anspruch (1) dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß die Siloxaneinheiten der Formel (III) über die Si-Atome mit der Struktureinheit der Formel (I) über die Reste R² verbunden sind.



(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("*Guidance Notes on Codes and Abbreviations*") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen

Die Erfindung betrifft Ammoniumgruppen aufweisende Organo-siliciumverbindungen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5

In US 4,101,272 (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, ausgegeben am 18. Juli 1978) wird ein Verfahren zur Wollbehandlung beschrieben, bei dem Epoxysiloxane und Amine als separate Stoffe auf die Wolle aufgebracht werden und in situ reagieren unter Bildung von vernetzten nicht-löslichen Strukturen.

10

US 4,833,225 (Goldschmidt, ausgegeben am 23 Mai 1989) offenbart polyquaternäre Polysiloxanpolymere der Blockstruktur $(AB)_nA$, die durch Umsetzung von α,ω -Epoxysiloxanen mit di-tertiären Diaminen in Gegenwart von Säuren erhalten werden. Die Blockcopolymere enthalten quaternäre Stickstoffatome.

15

In US 5,807,956 (OSI Specialties, Inc., ausgegeben am 15. September 1998) sind Blockcopolymere mit $(AB)_nA$ -Struktur, die Polyalkylenoxidketten enthalten, beschrieben. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von α,ω -Epoxysiloxanen mit α,ω -Aminoalkylpolyethern, wobei wegen der sehr schlechten gegenseitigen Löslichkeit der Edukte größere Mengen an organischen Lösungsmitteln erforderlich sind um ausreichende Kompatibilität zu erzielen.

20

Es bestand die Aufgabe Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, die unvernetzt also löslich sind und die nach einem einfachen Verfahren ohne den Einsatz von größeren Mengen an organischen Lösungsmitteln hergestellt werden können, wobei lineare, verzweigte oder dendrimerartige Strukturen erhalten werden können und wobei die Viskosität in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

25

30

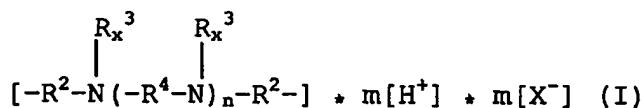
35

Gegenstand der Erfindung sind Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die in Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether löslich sind, enthaltend

5

(a) mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel

10



wobei R^2 ein zweiwertiger organischer Rest, der eine durch eine Ringöffnung einer Epoxygruppe bedingte Hydroxylgruppe enthält, ist

15

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome unterbrochen oder substituiert sein kann,

20

bedeutet,

R^4 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist,

$n \geq 0$ oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist

m eine ganze Zahl von 1 bis zur Gesamtanzahl der

25

Stickstoffatome in (I), vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis zur Summe aus $n+1$ und der Gesamtanzahl aller in den Resten R^3 gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome, ist und

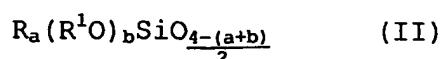
x gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist,

30

X^- ein Anion, vorzugsweise ein Anion einer korrespondierenden Säure, ist,

(b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel

35



wobei R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden ist und einen einwertigen

5 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

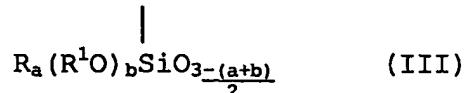
a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b<3 ist,

10 und

(c) mindestens zwei Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung 20 haben,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b<2 ist und

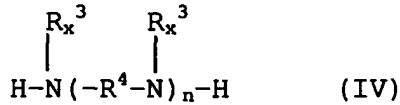
dass die Siloxaneinheiten der Formel (III) über die Si- atome mit der Struktureinheit der Formel (I) über die Reste R² verbunden sind.

25

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen herstellbar indem in einer ersten Stufe

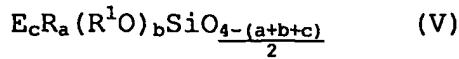
(Poly)amine (1) der allgemeinen Formel

30



35 wobei R³, R⁴, n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel

40



wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiC-gebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält,

5 bedeutet und
c 0 oder 1 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c \leq 3$ ist und dass mindestens
ein Rest E je Molekül enthalten ist,
umgesetzt werden,

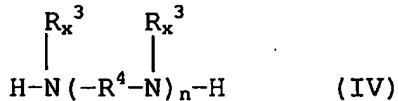
10 mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebun-
denem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organo-
siliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol
lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen
erhalten werden,

15 und in einer zweiten Stufe
die in der ersten Stufe erhaltenen Aminogruppen aufweisenden
Organosiliciumverbindungen durch Zugabe von Säuren (4)
teilweise oder ganz protoniert werden, wobei Ammoniumgruppen
aufweisende Organosiliciumverbindungen, die in Isopropanol oder

20 Diethyleneglycolmonobutylether löslich sind, erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Ammoniumgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass

25 in einer ersten Stufe
(Poly)amine (1) der allgemeinen Formel



wobei R³, R⁴, n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel

$$E_c R_a (R^1 O)_b SiO_{\frac{4-(a+b+c)}{2}} \quad (V)$$

wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiC-gebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält, bedeutet und

- 5 c 0 oder 1 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c<3 ist und dass mindestens ein Rest E je Molekül enthalten ist,
umgesetzt werden,
mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organo-siliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen erhalten werden,
und in einer zweiten Stufe
- 15 die in der ersten Stufe erhaltenen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Zugabe von Säuren (4) teilweise oder ganz protoniert werden, wobei Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die in Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether löslich sind, erhalten werden.

20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der ersten Stufe als Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen solche erhalten, die in Toluol löslich sind, d.h. es werden unvernetzte Organosiliciumverbindungen erhalten, im Gegensatz zu in Toluol unlöslichen Organosiliciumverbindungen, die vernetzt sind. Die erhaltenen Organosiliciumverbindungen sind in jedem Mischungsverhältnis in Toluol löslich, vorzugsweise sind sie bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von etwa bei 1020 hPa zu 100 Gewichtsprozent in Toluol löslich, wenn Organosiliciumverbindungen und Toluol im Verhältnis 1:1 (Gewichtsteile), bevorzugt 1:10 (Gewichtsteile,) gemischt werden.

35 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der zweiten Stufe als Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen solche erhalten, die in Isopropanol oder

Diethylenglycolmonobutylether löslich sind, d.h. es werden unvernetzte Organosiliciumverbindungen erhalten, im Gegensatz zu in Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether unlöslichen Organosiliciumverbindungen, die vernetzt sind. Die 5 erhaltenen Organosiliciumverbindungen sind in jedem Mischungsverhältnis in Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether löslich, vorzugsweise sind sie bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von etwa bei 1020 hPa zu 100 Gewichtsprozent in Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether löslich, wenn 10 Organosiliciumverbindungen und Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether im Verhältnis 1:1 (Gewichtsteile), bevorzugt 1:10 (Gewichtsteile,) gemischt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Ammoniumgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen enthalten Siloxanblöcke, die über mindestens einen zwei- oder mehrwertigen Ammoniumrest miteinander verbunden sind. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Ammoniumstickstoff 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Ammoniumgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen.

Die erfindungsgemäßen Ammoniumgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen haben vorzugsweise einen Viskosität 25 von 50 - 5.000.000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 100 - 100.000 mPa.s bei 25°C.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n- 30 Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie 35 der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-,

Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

5

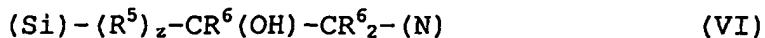
Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

10

Bevorzugt ist R ein Methylrest.

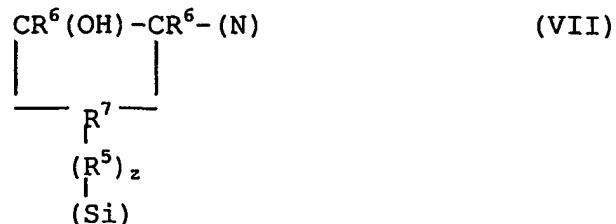
Beispiele für Reste R¹ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest.

20 Vorzugsweise ist R² ein Rest der allgemeinen Formel



oder

25



30

wobei (Si)- die Bindung zum Siliciumatom der Siloxaneinheit der Formel (III) und -(N) die Bindung zum Stickstoffatom der Struktureinheit der Formel (I) bedeutet,

R⁵ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R⁶ ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger

5 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,
 R⁷ einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest ist und z 0 oder 1 ist.

10

Beispiele für Reste R² sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatenhaltige zweiwertige organische Reste, die Hydroxyfunktionen aus der Epoxidringöffnung enthalten, wie

15 -CH(OH)CH₂-(N)

- (CH₂)_rCH(OH)CH₂-(N)

20 - (CH₂)_rCHCH₂OH
 |
 (N)

25 - (CH₂)_rOCH₂CHCH₂OH
 |
 (N)

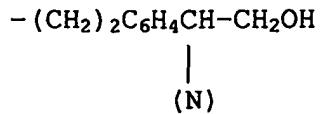
- (CH₂)_rOCH₂CH(OH)CH₂-(N)

30 - (CH₂)₂CH CH₂ CH(OH) CH(CH₂)₂
 |
 (N)

35 - (CH₂)₂CH CH₂ CH CH(OH) (CH₂)₂
 |
 (N)

40 -CH₂ CH(CH₃) CH CH₂ CH C(OH) (CH₃) (CH₂)₂
 |
 (N)

- (CH₂)₂C₆H₄CH(OH)CH₂-(N)

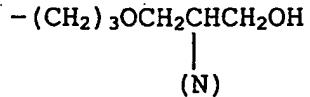


5

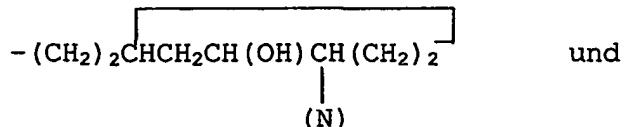
wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 8, ist, und -(N) die Bindung zum Stickstoffatom der Struktureinheit der Formel (I) bedeutet.

10 Bevorzugte Reste R² sind

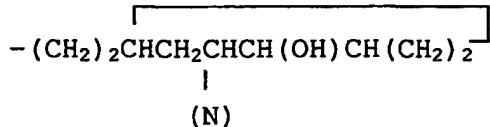
15



20



25



wobei die beiden ersten Reste besonders bevorzugt sind.

30

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R³ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste,

35 wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-,

40 Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste,

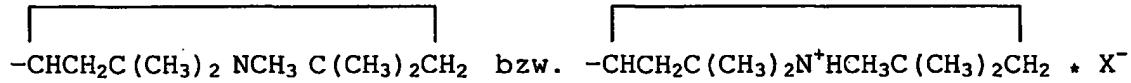
wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

5 Beispiele für halogenierte Reste R^3 sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexa-fluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

10 Beispiele für durch ein Stickstoffatom substituierte Reste R^3 sind

| | | | |
|----|--------------------------------------|------|---|
| | $-C_2H_4NET_2$ | bzw. | $-C_2H_4N^+HET_2 + X^-$ |
| 15 | $-C_2H_4NMe_2$ | bzw. | $-C_2H_4N^+HMe_2 + X^-$ |
| | $-C_3H_6NMe_2$ | bzw. | $-C_3H_6N^+HMe_2 + X^-$ |
| 20 | $-C_3H_6NET_2$ | bzw. | $-C_3H_6N^+HET_2 + X^-$ |
| | $-C_4H_8NMe_2$ | bzw. | $-C_4H_8N^+HMe_2 + X^-$ |
| | $-C_2H_4NMeC_2H_4NMe_2$ | bzw. | $-C_2H_4N^+HMeC_2H_4N^+HMe_2 + 2X^-$ |
| 25 | $-C_3H_6NETC_3H_6NET_2$ | bzw. | $-C_3H_6N^+HETC_3H_6N^+HET_2 + 2X^-$ |
| | $-CHCH_2 C(CH_3)_2 NH C(CH_3)_2CH_2$ | bzw. | $-CHCH_2 C(CH_3)_2N^+H_2 C(CH_3)_2CH_2 + X^-$ |

30 und



35 wobei Me ein Methylrest und Et ein Ethylrest bedeutet.

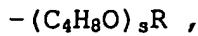
Beispiele für durch ein Sauerstoffatom substituierte Reste R^3 sind

40 $-(C_2H_4O)_sR$

$-(C_3H_6O)_sR,$

$-(C_2H_4O)_s(C_3H_6O)_sR$

und



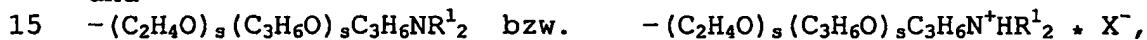
wobei s eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, ist
 5 und R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, bevorzugt ein
 Methyl- oder Butylrest bedeutet.

Beispiele für durch ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom
 substituierte Reste R^3 sind

10

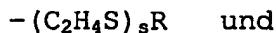


und



wobei s, R^1 und X^- die oben dafür angegebene Bedeutung haben und
 R^1 bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest bedeutet.

20 Beispiele für durch ein Schwefelatom substituierte Reste R^3
 sind

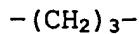


25

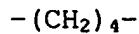
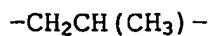


wobei s und R die oben dafür angegebene Bedeutung haben und
 R bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- oder Butylrest bedeutet.

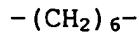
30 Beispiele für Reste R^4 sind



35



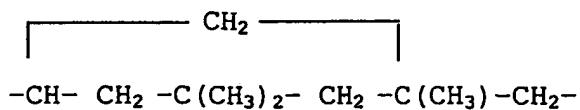
40



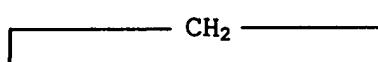
$-(CH_2)_8-$

$-(CH_2)_{10}-$

5



10 wobei Reste mit mindestens drei Kohlenstoffatomen bevorzugt sind und besonders bevorzugt die Reste $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_6-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ und



15 sind.

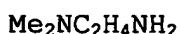
n ist vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10.

20

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Art von (Poly)amin (1) oder verschiedene Arten von (Poly)aminen (1) eingesetzt werden.

25 Beispiele für (Poly)amine (1) sind primäre Alkylamine der allgemeinen Formel $R^3\text{-NH}_2$, wobei R^3 ein Alkylrest ist, primäre Amine der allgemeinen Formel $R^3\text{-NH}_2$, wobei R^3 ein durch ein Stickstoffatom substituierter Rest ist,

30 wie



35 $\text{Me}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$



40





4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,

5

und

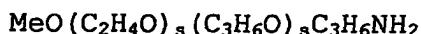
4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin,

N-(2-Aminoethyl)piperazin,

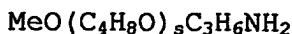
10 primäre Amine der allgemeinen Formel $\text{R}^3\text{-NH}_2$, wobei R^3 ein durch ein Sauerstoffatom substituierter Rest ist, wie



15 $\text{BuO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_s\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$



und

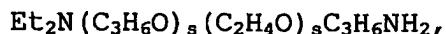


20

primäre Amine der allgemeinen Formel $\text{R}^3\text{-NH}_2$, wobei R^3 ein durch ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom substituierter Rest ist, wie

25 $\text{Me}_2\text{NC}_3\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_s\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$

und



wobei wobei s die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

30 Me ein Methylrest, Et ein Ethylrest und Bu ein n-Butylrest bedeutet.

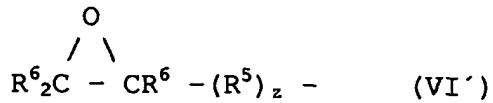
Weitere Beispiele für (Poly)amine (1) sind

Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin,

35 Dipropylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin.

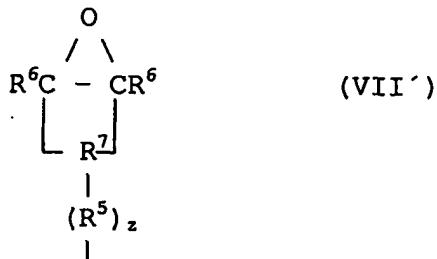
Die Reste E sind vorzugsweise solche der Formel

14



oder

5



10

15 wobei R^5 , R^6 , R^7 und z die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

In Formel (V) ist vorzugsweise:

a durchschnittlich 1,0 bis 2,0 und
20 c durchschnittlich 0,002 bis 1,0.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Art von Organosiliciumverbindung (2) oder verschiedene Arten von Organosiliciumverbindungen (2) eingesetzt werden.

25

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt als Epoxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen (2) solche der allgemeinen Formel

30 $\text{E}_d\text{R}_{3-d}\text{SiO}(\text{SiR}_2\text{O})_o(\text{SiREO})_p\text{SiR}_{3-d}\text{E}_d \quad (\text{VIII}),$

wobei R und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

d 0 oder 1, insbesondere 1,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000, insbesondere 5 bis

35 200, und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 0 oder 1 bis 6, besonders bevorzugt 0, ist,
eingesetzt.

Die Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) haben vorzugsweise eine Viskosität von 1 bis 100.000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 10 bis 2.000 mPa.s bei 25°C.

5 Beispiele für Reste E sind

3,4-Epoxibutyl,

5,6-Epoxihexyl,

10

7,8-Epoxicooctyl,

Glycidoxyethyl,

15 Glycidoxypropyl,

2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl,

2-(3-Epoxiphenyl)ethyl

20

sowie der Epoxirest selbst,

wobei der Glycidoxypropyl- und der 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl bevorzugt sind, insbesonders der Glycidoxypropylrest.

25

Verfahren zur Herstellung von Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugte Ausführungen sind die Epoxidation von aliphatisch ungesättigten Organopolysiloxanen und die durch

30 Edelmetall(verbindingen) katalysierte Addition endständig ungesättigter organischer Epoxiverbindungen, wie Allylglycidether oder 4-Vinylcyclohexenoxyd an Organopolysiloxane, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten.

35 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2)

enthalten pro Molekül bevorzugt 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Epoxygruppen. Eine besonders bevorzugte Ausführung ist die Verwendung von α,ω -Diepoxypolysiloxanen.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Ringöffnung und Polyaddition der Epoxifunktionen mit (Poly)aminen (1) sind Amine mit mindestens 2 N-gebundenen Wasserstoffatomen erforderlich. Bevorzugt werden (Poly)amine (1) mit 2 bis 10 N-gebundenen Wasserstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 6 N-
10 gebundenen Wasserstoffatomen verwendet. Die Anzahl der Stickstoffatome pro Molekül ist davon zunächst unabhängig, beträgt aber bevorzugt 1 bis 4.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können gegebenenfalls Amine (3) mit nur einer N-H-Gruppe pro Molekül mitverwendet werden, da diese als Endstopper fungieren und so die Polyaddition kontrollierbarer machen.
Gegebenenfalls mitverwendete Amine (3) sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel

20



wobei R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe von Stickstoff- und Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, oder R⁸ und R⁹ zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 30 4 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Beispiele für Amine (3) sind Dibutylamin, Piperidin, Diethanolamin, Trimethylethylendiamin, Bis-(2-diethylaminoethyl)amin und Bis-(3-dimethylamino-
35 propyl)amin.

Amine (3) werden gegebenenfalls vorzugsweise in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der (Poly)amine (1) eingesetzt.

5

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Verhältnis von (Poly)aminen (1) zu Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) vorzugsweise 1:1 bis 10:1, bevorzugt 1:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 1:1 bis 4:1.

10

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren orientiert sich die Stöchiometrie der Reaktion am Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (1) zu Epoxygruppen in (2) (N-H/Epoxi). Dieses Verhältnis N-H/Epoxi kann in weiten Bereichen variiert werden, je nach Art der Einsatzstoffe und Zielbereich der Viskositäten der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen. Vorzugsweise wird aber ein N-H/Epoxi-Verhältnis von größer gleich ≥ 1 eingestellt, damit sämtliche Epoxygruppen abreagieren können unter der Bedingung, dass in Toluol lösliche Produkte, d.h. unvernetzte Produkte erhalten werden. Es liegt im Wissen des Fachmannes abhängig von der Anzahl der N-H-Gruppen in (1) und Epoxygruppen in (2), also der Funktionalität der Edukte, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das N-H/Epoxi-Verhältnis so einzustellen z.B. experimentell über das Durchführen von Versuchen, dass in Toluol lösliche Produkte erhalten werden. Da auch Nebenreaktionen sowie unvollständige Reaktionsfolgen mit Umsätzen unter 100 % der Theorie Einfluss nehmen, weiß der Fachmann, dass eventuelle Grenzwerte experimentell zu bestimmen sind, falls besonders viskose Produkte hergestellt werden sollen.

Die erfindungsgemäßen Ammoniumgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen werden erhalten indem die aus (1) und (2) gegebenenfalls unter Mitverwendung von (3) in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen

Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen in einer zweiten Stufe mit Säuren (4) umgesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Art von Säure (4)
5 oder verschiedene Arten von Säuren (4) eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden als Säuren (4) wasserlösliche organische oder anorganische Säuren (4) eingesetzt.

10 Beispiele für Säuren (4) sind

Monocarbonsäuren der allgemeinen Formel $R'-COOH$ (Xa),
wobei R' ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest mit
1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, wie
Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure,

15 Pivalinsäure, Sorbinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure und
Toluylsäure,

und Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $HOOC-R^5-COOH$ (Xb),
wobei R^5 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, wie
Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Malonsäure und

20 Phthalsäure,

wobei die Monocarbonsäuren bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt sind Ameisensäure, Essigsäure und
Propionsäure.

25 Weiter Beispiele für Säuren (4) sind Sulfonsäuren der
allgemeinen Formel $R'-SO_3H$ (Xc),

wobei R' die oben dafür angegebene Bedeutung hat, wie
Methansulfonsäure, Butansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure
und Toluolsulfonsäure,

30 sowie anorganische Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure,
Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Beispiele für Kohlenwasserstoffrest R' sind die
Kohlenwasserstoffreste R.

Dementsprechend enthalten die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen vorzugsweise die korrespondierenden Anionen X⁻ der eingesetzten Säuren. Bevorzugt ist X⁻ ein Anion einer korrespondierenden wasserlöslichen organischen oder

5 anorganischen Säure. Beispiele für Anionen X⁻ sind daher R'-COO⁻ (Xa'), -OOC-R⁵-COO⁻ (Xb') und R'-SO₃⁻ (Xc') wobei R' und R⁵ die oben dafür angegebene Bedeutung haben. Werden also die Reaktionsprodukte aus (1) und (2) in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise 10 mit Essigsäure umgesetzt, enthalten die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen die zu den protonierten Stickstoffatomen korrespondierenden Acetatanionen.

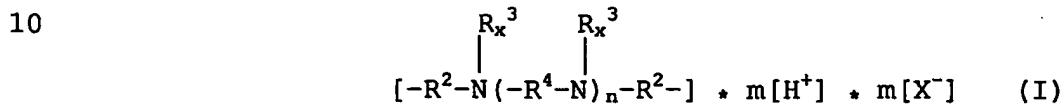
Die Säuren (4) werden in der zweiten Stufe des 15 erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 2,0 Grammequivalent, bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Grammequivalent, jeweils bezogen auf den Aminostickstoff der in der ersten Stufe erhaltenen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, eingesetzt.

20 Enthält also 1 kg der in der ersten Stufe erhaltenen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen 14 g basischen Stickstoff, so werden beispielsweise vorzugsweise 6 bis 120 g Essigsäure, bevorzugt 30 bis 90 g Essigsäure 25 verwendet. Der Einsatz von 6 bis 60 g Essigsäure führt in diesem Beispiel zu einer Teilprotonierung, d.h. nicht alle basischen Stickstoffatome der in der ersten Stufe erhaltenen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen werden protoniert. Bei Einsatz von 60 g Essigsäure und mehr werden 30 vollprotonierte Produkte erhalten, wobei der Überschuß der Säure den pH-Wert der erfindungsgemäßen Ammoniumgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen regelt. Durch noch höhere Säurezugabe kann der pH-Wert der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen zu noch tieferen Werten abgesenkt [..]

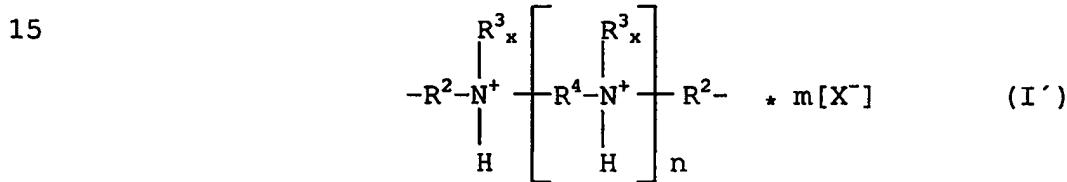
werden. Derartige Mischungen zeigen die Charakteristik gepufferter Systeme.

Bevorzugt werden alle Stickstoffatome in den erfindungsgemäßen

5 Organosiliciumverbindungen protoniert, wobei auch die gegebenenfalls in den Resten R³ enthaltenen Stickstoffatome protoniert sind, so dass als Struktureinheit der Formel (I) bevorzugt solche der Formel



bzw. in anderer Schreibweise



20

wobei m gleich der Summe aus n+1 und der Gesamtanzahl aller in den Resten R³ gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome ist,

[also höchstens m=n+1+(n+1)Σ(N-Atome in R³)]

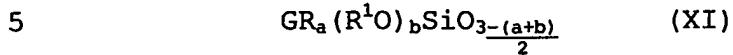
25 R², R³, R⁴ und X⁻ die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die gegebenenfalls in R³ enthaltenen basischen Stickstoffatome protoniert sind, erhalten werden.

30 Die Endgruppen bei den in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Organosiliciumverbindungen sind - abhängig von dem eingesetzten N-H/Epoxid-Verhältnis aus (1) und (2) und den gegebenenfalls eingesetzten Aminen (3) - vorzugsweise Aminogruppen, die von (1) oder (3)

35 stammen, können aber auch z.B. durch unvollständigen Umsatz Epoxygruppe, die von (2) stammen, sein.

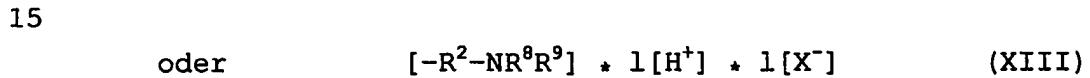
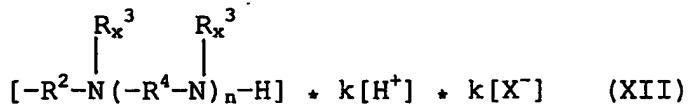
Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen daher

(d) Endeinheiten der allgemeinen Formel



wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, und

10 G ein Rest der Formel



oder der Rest E ist,

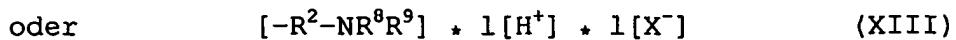
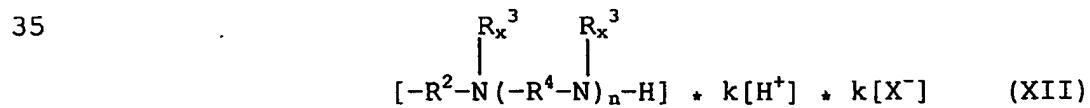
wobei R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, n und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

k eine ganze Zahl von 1 bis zur Gesamtanzahl der Stickstoffatome in (XII) ist, vorzugsweise 1 bis zur Summe aus n+1 und der Gesamtanzahl aller in den Resten R³ gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome ist,

20 l eine ganze Zahl von 1 bis zur Summe aus 1 und der Gesamtanzahl aller in R⁸ und R⁹ gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome ist,

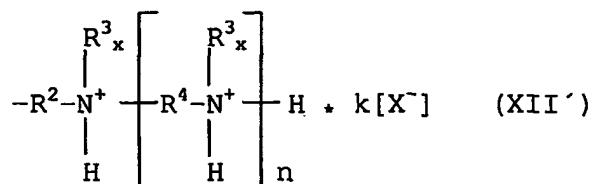
25 enthalten.

30 Da bevorzugt alle Stickstoffatome bei dem erfindungsgemäßen Verfahren protoniert werden, enthalten die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen bevorzugt als Endeinheiten solche der Formel



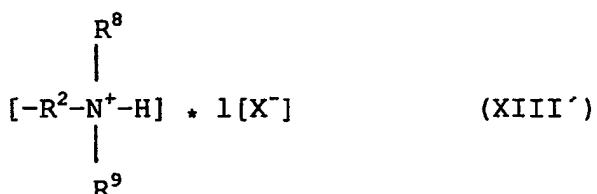
bzw. in anderer Schreibweise

5



oder

10



15

wobei R^2 , R^3 , R^4 , R^8 , R^9 und X^- die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die gegebenenfalls in R^3 , R^8 und R^9 enthaltenen basischen Stickstoffatome protoniert sind,

20 k gleich der Summe aus $n+1$ und der Gesamtanzahl aller in den Resten R^3 gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome ist, und
 l gleich der Summe aus 1 und der Gesamtanzahl aller in R^8 und R^9 gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome ist.

25

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischem Lösungsmittel nicht bevorzugt ist.

30 In der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Mitverwendung von Säuren während der Umsetzung von (1) und (2) nicht bevorzugt und das erfindungsgemäße Verfahren wird in der ersten Stufe bevorzugt im pH-Bereich > 7 ausgeführt.

35 Die Verwendung von Säuren erfolgt bevorzugt erst nach Abschluß der Reaktion von (1) mit (2) in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind grundsätzlich keine Katalysatoren nötig. Sofern gewünscht,

5 können aber Katalysatoren verwendet werden, bevorzugt diejenigen, die auch als Beschleuniger der Epoxidhärtung dienen. Geeignete Katalysatoren zur beschleunigten Herstellung der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen sind Phenole, sec. Alkohole oder tert. Amine.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der ersten Stufe vorzugsweise bei Temperaturen über 25°C durchgeführt, obwohl auch bei normaler Umgebungstemperatur bereits eine nachweisbare Reaktion erfolgt. Im Interesse eines schnellen und

15 vollständigen Reaktionsablaufes sind aber Temperaturen über 60°C bevorzugt, insbesonders im Bereich von 80 bis 180°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 150°C. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000hPa, durchgeführt, 20 wobei besonders bei flüchtigen (Poly)aminen (1) ein erhöhter Druck von Vorteil ist, um Verluste von N-H-Funktionen durch Abdampfen und damit eine Stöchiometrieänderung zu vermeiden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl als Dosier- als auch als Eintopfverfahren durchgeführt werden, bei dem die Komponenten (1) und (2) und gegebenenfalls (3) von Beginn an homogen vermischt vorliegen.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Die nach der Umsetzung von (1) mit (2) erhaltenen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen haben basische Eigenschaften, wie sie auch von marktüblichen Aminölen bekannt 35 sind. Sie können daher mit Säuren unter Salzbildung reagieren

und somit ihre Löslichkeitseigenschaften ändern. Je nach Struktur und Aminzahl können somit hydrophile Eigenschaften erzeugt werden mit der Folge, dass solche Produkte erhalten werden können, die in Wasser selbstemulgierbar oder sogar
5 löslich sind.

Gegenüber herkömmlichen Ammoniumsiloxanen haben die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen den Vorteil, daß nahezu beliebige Strukturen auf sehr einfache und
10 wirtschaftliche Weise aufgebaut werden können. Die Herstellung von Ammoniumsiloxanen gemäß dem Stand der Technik beruht auf der Verwendung von Aminosilanen, die in Folgeschritten (Hydrolyse, Kondensation, Equilibrierung) in Polysiloxane übergeführt werden. Aufgrund der wenigen kommerziell
15 erhältlichen Monomeren ist die Variabilität dieses Syntheseweges naturgemäß sehr begrenzt.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht dagegen über polymeranaloge Umsetzungen den Zugang zu einer außergewöhnlich
20 hohen Vielfalt von Ammoniumsiloxanen aus der großen Palette kommerzieller organischer Amine oder Polyamine und damit die Funktionalisierung der Siloxanvorstufe, den gleichzeitigen Polymeraufbau und die Protonierung in einem Reaktionsschritt.

25 Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen können auf Gebieten eingesetzt werden, wo auch bisher Ammoniumsiloxane verwendet werden, schwerpunktmäßig als Weichmacher für Substrate wie Fasern, Textilien, Haare; also polymerbasierende
30 natürliche oder synthetische Substrate. Eine Verwendung als unverdünnte Öle/Polymere ist zwar in Spezialfällen möglich, doch ist die Applikation aus wässriger Lösung, Emulsion oder Dispersion bevorzugt.

Zur Stabilisierung solcher verdünnter Darreichungsformen sind in vielen Fällen nicht-wässrige, aber mit Wasser kompatible Lösemittel von Vorteil, wie Isopropanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether,

5 Dipropylenglykol oder Dipropylenglykolmonomethylether.

Diese Lösemittel können vor oder nach der Zugabe von Säuren (4) zugesetzt werden. Bevorzugt ist aber die Zugabe solcher Lösemittel vor einer Verdünnung mit Wasser.

10

Falls gewünscht, können auch Emulgatoren zur Herstellung wässriger Verdünnungen eingesetzt werden, wobei nicht-ionische bevorzugt sind.

15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Imprägnierung von organischen Fasern mit den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Imprägnierung von 20 organischen Fasern können alle organischen Fasern in Form von Fäden, Garnen, Vliesen, Matten, Strängen, gewebten, gewirkten oder gestrickten Textilien imprägniert werden, die auch bisher mit Organosiliciumverbindungen imprägniert werden konnten.

Beispiele für Fasern, die imprägniert werden können, sind 25 solche aus Keratin, insbesondere Wolle, Polyvinylalkohol, Mischpolymere von Vinylacetat, Baumwolle, Rayon, Hanf, natürliche Seide, Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyurethan, Polyamid, Cellulose und Gemische aus mindestens zwei solcher Fasern. Wie aus der vorstehenden Aufzählung 30 ersichtlich, können die Fasern natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Die Textilien können in Form von Stoffbahnen oder Kleidungsstücken bzw. Teilen von Kleidungsstücken vorliegen.

35 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organosiliciumverbindungen können in unverdünnter Form oder in Form

von Lösungen in organischem Lösungsmittel oder in Form von wässrigen Emulsionen auf die zu imprägnierende Faser aufgetragen werden. Werden dabei wässrige Emulsionen eingesetzt, so können diese Emulsionen, zusätzlich zu Wasser,

5 Dispergiermittel und den zu dispergierenden Organosiliciumverbindungen Verdickungsmittel, wie Poly-N-vinylpyrrolidon, enthalten. Vorzugsweise werden bei der Imprägnierung als erfindungsgemäße Organosiliciumverbindungen solche eingesetzt, die in Wasser selbstemulgierbar oder löslich sind. Die bei der
10 Imprägnierung eingesetzten erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen können auch in Form wässriger Emulsionen auf die zu imprägnierenden Fasern aufgetragen werden. Als Dispergiermittel in diesen Emulsionen werden vorzugsweise nichtionische, anionische oder kationische Emulgatoren verwendet. Die
15 Herstellung dieser Emulsionen kann in für die Emulgierung von Organopolysiloxanen bekannter Weise erfolgen.

Das Auftragen auf die zu imprägnierenden Fasern kann in beliebiger für die Imprägnierung von Fasern geeigneter und

20 vielfach bekannter Weise erfolgen, z. B. durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, einschließlich Sprühen aus Aerosolverpackung, Aufwalzen, Klotzen oder Drucken.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Organosilicium-

25 verbindungen auch in Formulierungen wie Cremes, Rasierschäumen, Shampoos, Waschlotionen, Seifen, Doedorants oder Haarsprays verwendet werden.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Verwendung zur Behandlung von

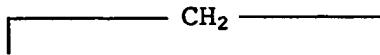
30 mineralischen Stoffen, speziell zur Hydrophobierung von Oberflächen. Bevorzugt sind hierbei silikatische Oberflächen, auf denen die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen besonders gute Adhäsion zeigen. Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Imprägnierung von silikatischen
35 Oberflächen, insbesondere Glas, Keramik und Naturstein mit den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen.

Beispiel 1:

$$(R^3 = -(CH_2)_7CH_3, \quad x = 1, \quad n = 0)$$

5 Es wird eine homogene Mischung aus 159,6 g eines α,ω -Bis-(glycidyloxypropyl)polydimethylsiloxans der Kettenlänge Si-13 und 24,3 g n-Octylamin hergestellt und diese wird bei 130°C drei Stunden lang reagieren gelassen, wobei die Viskosität stark zunimmt und das Öl einen gelblichen Farbton annimmt. Es
 10 wird ein fast quantitativer Umsatz der Epoxygruppen (1H -NMR) und eine Endviskosität von 6.350 mm²/s bei 25°C erreicht. Das Öl hat eine Aminzahl von 0,98 (mequ./g) und ist in Toluol im Verhältnis 1:1 (Gewichtsteile) löslich. Das Produkt wird mit 13,5 g Essigsäure homogen vermischt und ist danach in
 15 Isopropanol wie auch in Wasser löslich.

Beispiel 2:



20 ($R^3 = H, R^4 = -CH - CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2 - C(CH_3) - CH_2 - , \quad x = 1, \quad n = 1$)
 150 g eines α,ω -Bis-(glycidyloxypropyl)-polydimethylsiloxans der durchschnittlichen Kettenlänge Si-51 werden mit 8,02 g
 25 Isophorondiamin und 4,5 g Isopropanol homogen vermischt und 24 Stunden bei 110°C gehalten. Es wird ein Siloxanpolymer mit 60 Pa.s bei 25°C erhalten, das sich in der gleichen Menge Toluol klar auflöst und frei von Gelanteilen ist. Im 1H -NMR-Spektrum sind keine Epoxiprotonen mehr erkennbar (Nachweisgrenze ca.
 30 1%). Das aminofunktionelle Siloxanpolymer hat eine Aminzahl von 0,59 (mequ./g).

108,40 g Polymer werden in der gleichen Menge Diethylenglykolmonobutylether gelöst und mit 5 g Essigsäure
 35 versetzt. Die Viskosität dieser Lösung beträgt 2.290 mm²/s bei 25°C bei einem pH-Wert von 6,5. Mit der doppelten Menge Wasser

erhält man spontan eine schwach gelbliche klare Lösung, die ohne Ausfällungen weiter verdünnt werden kann.

Beispiel 3:

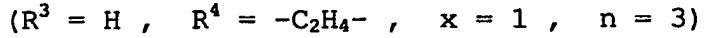
5

Beispiel 2 wird wiederholt mit der Abänderung, dass statt 8,02g Isophorondiamin jetzt 12,82 g Isophorondiamin eingesetzt werden. Nach quantitativem Umsatz der Epoxygruppen wird ein leicht gelbliches klares Öl erhalten, das mit einer Viskosität von nur 1.020 mm²/s bei 25°C erheblich dünner ist. Die Löslichkeitstests zeigen ein gleiches Ergebnis wie in Beispiel 2.

10

Beispiel 4:

15



134,2 g des Epoxysiloxans aus Beispiel 2 werden mit 6,41 g Triethylentetramin und 58 g Diethylenglykolmonobutylether gemischt und erwärmt, wobei die Mischung homogen wird. Nach 2,5 Stunden bei 130°C bleibt die stark erhöhte Viskosität konstant. Das Polymer ist in Toluol im Verhältnis 1:1 (Gewichtsteile) löslich. Es wird mit weiteren 82g Lösemittel auf 50% Siloxan-gehalt verdünnt und beim Abkühlen 11,6 g Essigsäure eingerührt. Es wird eine klare, kräftig gelb gefärbte Lösung mit einer Viskosität von 2.130 mm²/s bei 25°C erhalten, die 0,60 mequ. Aminstickstoff pro kg in protonierter Form enthält. Mit der dreifachen Menge Wasser lässt sich diese Lösung unter gutem Rühren in eine neutrale klare, wässrige Lösung überführen, die ohne Polymerausfällung mit Wasser weiter verdünnbar ist.

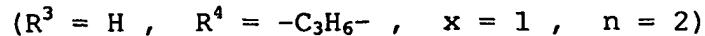
20

25

30

Beispiel 5:

35

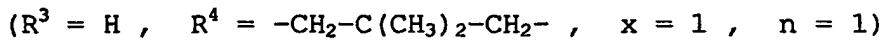


197,8 g des Epoxysiloxans aus Beispiel 2 werden mit 7,64 g Bis-(3-aminopropyl)amin und 206 g Diethylenglykolmonobutylether sowie 5,8 g Isopropanol gemischt und erwärmt, wodurch ein homogenes Gemisch erhalten wird. Bei 130°C steigt die

5 Viskosität über einen Zeitraum von 60 Minuten von 23 mm²/s bei 25°C auf den Endwert von 10.100 mm²/s bei 25°C an. Weiterer Viskositätsanstieg wird nicht beobachtet. Das Polymer ist in Toluol im Verhältnis 1:1 (Gewichtsteile) löslich. Im ¹H-NMR-Spektrum ist keine Epoxyfunktion mehr erkennbar. Beim Abkühlen 10 wird 11,5 g Essigsäure eingerührt. Die Siloxanpolymerlösung enthält 0,41 equ. Aminstickstoff pro kg in protonierter Form. Mit der dreifachen Menge Wasser wird eine klare wässrige Lösung mit neutralem pH-Wert, die auch bei weiterer Verdünnung klar bleibt, erhalten.

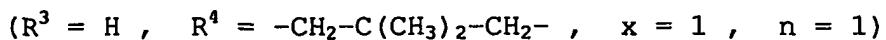
15

Beispiel 6:



20 52,1 g eines kurzkettigen Bis-(glycidyloxypropyl)-polydimethylsiloxans, wie es in Beispiel 1 verwendet wurde, wird mit 7,7 g Neopentandiamin gemischt. Die Mischung ist ohne Lösemittel bereits bei 25°C völlig klar. Bei 110°C sind nach 24 Stunden alle Epoxyfunktionen abreakiert. Das Polymer ist in 25 Toluol im Verhältnis 1:1 (Gewichtsteile) löslich. Das farblose Öl wird mit 9,9 g Essigsäure neutralisiert und mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt. Es wird eine klare, farblose Lösung, frei von Glykolverbindungen, die problemlos weiter verdünnbar ist, erhalten. Das mit Essigsäure behandelte Öl ist 30 in der gleichen Menge Isopropanol klar und vollständig löslich.

Beispiel 7:



35

102,0 g eines α,ω -Epoxysiloxans mit 0,294 mequ. Glycidylgruppen pro kg und damit einer durchschnittlichen Kettenlänge von ca. 90 Siloxaneinheiten werden ohne Lösemittel mit 1,91 g Neopentandiamin homogen vermischt und bei 110°C 24 Stunden lang
5 getempert. Es wird ein farbloses Hochpolymer mit einer Viskosität von mehr als 1.000 Pa.s bei 25°C erhalten. Das aminofunktionelle Siloxanpolymer hat eine Aminzahl von 0,35 (mequ./g) und ist in der zehnfachen Menge Toluol klar löslich, ohne dass sich Gelabscheidungen bilden. Das Hochpolymer wird
10 mit der neunfachen Menge Isopropanol verdünnt und mit 2,5 g Essigsäure behandelt. Es wird eine klare Lösung mit neutralem pH-Wert erhalten.

Beispiel 8:

15 102,0 g des Epoxiöls aus Beispiel 2 werden mit 3,8g 3-Dimethylaminopropylamin und 3,0 g Isopropanol vermischt, drei Stunden bei 125°C gerührt und anschließend im Vakuum bei 120°C ausgeheizt. Das viskose Polymer wird mit 5,0 g Essigsäure
20 gemischt und mit 103 g Isopropanol zu einer klaren Lösung verdünnt, die pro kg 0,35 g-Equivalent protonierten Stickstoff enthält.
25 30 g dieser Lösung werden unter starkem Rühren mit 70 g Wasser versetzt. Die klare wässrige Lösung ist mit weiterem Wasser problemlos weiter verdünnbar.

Beispiel 9:

In einem frisch gereinigten Glaskolben aus Borsilikatglas
30 werden 50 ml deionisiertes Wasser gegeben und der verschlossene Kolben wird dann kräftig geschüttelt. Eine perfekte Benetzung der Kolbeninnenwand ist zu sehen. Der Glaskolben wird weitgehend entleert, nicht getrocknet, sondern mit 5 g der wässrigen Lösung aus Beispiel 2 möglichst vollständig auf der
35 Innenseite benetzt. Danach wird der Kolben erneut entleert und

fünfmal mit ca. 100 ml deionisiertem Wasser gespült. Erneut eingefülltes Wasser kann die Kolbeninnenwand jetzt nicht mehr benetzen. Durch Schütteln zwangsverteiltes Wasser perlt von der Glasoberfläche in Sekundenbruchteilen ab. Dieser Effekt bleibt
5 auch nach drei Monaten unverändert bestehen.

Beispiel 10:

Das Beispiel 9 wird sinngemäß mit einer Glasplatte aus üblichem
10 Fensterglas wiederholt. Die feuchte Glasplatte wird mit der wässrigen Lösung aus Beispiel 2 behandelt, indem einige ml der Lösung mit einem Schwamm über die Oberfläche gleichmäßig verteilt werden. Nach ausgiebigem Spülen mit Leitungswasser ist der hydrophobierende Effekt deutlich sichtbar. Auf die schräg
15 gestellte Glasplatte gespritztes Wasser perlt augenblicklich ab.

Beispiel 11:

20 In der gleichen Weise wie die Glasplatte in Beispiel 10 wird nun eine unglasierte Fliese behandelt. Aufgebrachtes Leitungswasser kann die Oberfläche nicht mehr benetzen und perlt sofort ab.

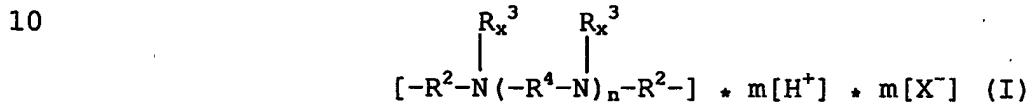
25 Beispiel 12:

Eine Nylonplatte wird durch Tauchen in die wässrige Lösung aus Beispiel 2 oberflächenbehandelt. Nach ausgiebigem Spülen mit Leitungswasser perlt aufgespritztes Leitungswasser wesentlich
30 schneller und vollständiger ab als von der unbehandelten Nylonoberfläche.

Patentansprüche:

1. Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die
 5 in Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether löslich sind, enthaltend

(a) mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel



wobei R^2 ein zweiwertiger organischer Rest, der eine
 15 durch eine Ringöffnung einer Epoxygruppe bedingte Hydroxylgruppe enthält, ist
 R^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome
 20 ausgewählt aus der Gruppe der Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet,

R^4 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist,

$n \geq 0$ oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist

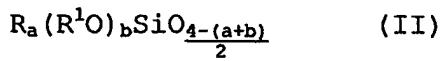
m eine ganze Zahl von 1 bis zur Gesamtanzahl der Stickstoffatome in (I) ist und

x gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist,

X^- ein Anion ist,

30

(b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel



35

wobei R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen gegebenenfalls halogenierten

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je

5 Rest bedeutet,

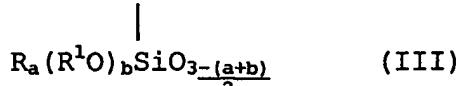
a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b≤3 ist,

und

10 (c) mindestens zwei Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



15

wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

20 mit der Maßgabe, dass die Summe a+b≤2 ist und

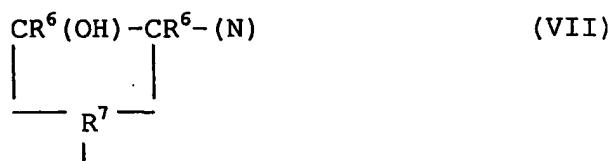
dass die Siloxaneinheiten der Formel (III) über die Siliziumatome mit der Struktureinheit der Formel (I) über die Reste R² verbunden sind.

25

2. Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² ein Rest der allgemeinen Formel

30 (Si)-(R⁵)_z-CR⁶(OH)-CR⁶₂-(N) (VI)

oder



35



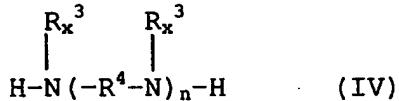
ist, wobei (Si)- die Bindung zum Siliciumatom der Siloxaneinheit der Formel (III) und -(N) die Bindung zum Stickstoffatom der Struktureinheit der Formel (I) bedeutet,
 5 R⁵ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,
 R⁶ ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,
 10 R⁷ einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest ist und z 0 oder 1 ist.

15

3. Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴ ein Rest der Formel -(CH₂)₃- ist.

20

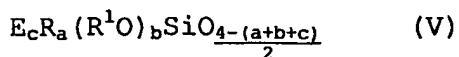
4. Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen herstellbar indem
 in einer ersten Stufe
 25 (Poly)amine (1) der allgemeinen Formel



30

wobei R³, R⁴, n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel

35



wobei R, R¹, a und b die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben,

5 E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiC-gebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält, bedeutet und

c 0 oder 1 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c<3 ist und dass mindestens ein Rest E je Molekül enthalten ist,

10 umgesetzt werden,

mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organosiliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosilicium-

15 verbindungen erhalten werden,

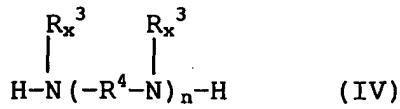
und in einer zweiten Stufe

die in der ersten Stufe erhaltenen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Zugabe von Säure (4) teilweise oder ganz protoniert werden, wobei

20 Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die in Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether löslich sind, erhalten werden.

25 5. Verfahren zur Herstellung der Ammoniumgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
in einer ersten Stufe
(Poly)amine (1) der allgemeinen Formel

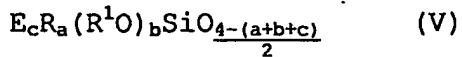
30



35 wobei R³, R⁴, n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen

(2) enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel



5

wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

10 E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiC-gebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält, bedeutet und

c 0 oder 1 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c<3 ist und dass mindestens ein Rest E je Molekül enthalten ist,

15 umgesetzt werden,

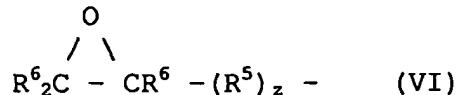
mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organosiliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosilicium-verbindungen erhalten werden,

20 und in einer zweiten Stufe

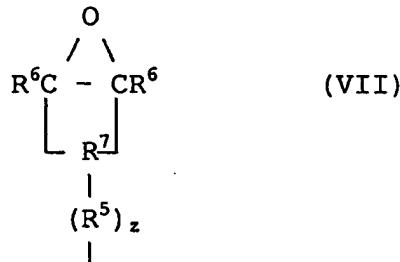
die in der ersten Stufe erhaltenen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Zugabe von Säure (4) teilweise oder ganz protoniert werden, wobei Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die 25 in Isopropanol oder Diethylenglycolmonobutylether löslich sind, erhalten werden.

30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass E ein Rest der Formel

35



oder



10

ist, wobei R^5 , R^6 , R^7 und z die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

15 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 ein Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_3-$ ist.

20 8. Verfahren zur Imprägnierung von organischen Fasern mit Organosiliciumverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

25 9. Verfahren zur Imprägnierung von silikatischen Oberflächen mit Organosiliciumverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International Application No PCT/EP 01/03593 |
|---|

| |
|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G77/388 D06M15/643 |
|--|

| |
|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC |
|---|

| |
|--------------------|
| B. FIELDS SEARCHED |
|--------------------|

| |
|--|
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G D06M |
|--|

| |
|---|
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched |
|---|

| |
|--|
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) |
|--|

| |
|-----------------------------|
| EPO-Internal, WPI Data, PAJ |
|-----------------------------|

| |
|--|
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |
|--|

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 1 000 959 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 17 May 2000 (2000-05-17) claims 1-4 page 4, line 21 - line 24 page 4; example 1 | 1 |
| A | EP 0 837 103 A (DOW CORNING) 22 April 1998 (1998-04-22) claim 1 | 1 |
| A | EP 0 837 104 A (DOW CORNING) 22 April 1998 (1998-04-22) claim 1 | 1 |
| A | EP 0 017 122 A (HENKEL KGAA) 15 October 1980 (1980-10-15) claim 1 | 1 |
| | -/- | |

| |
|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. |
|--|

| |
|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
|--|

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|--|

| | |
|----------------|------------|
| 21 August 2001 | 28/08/2001 |
|----------------|------------|

| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|-------------------------------------|--------------------|

| | |
|--|-------------|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | Depijper, R |
|--|-------------|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03593

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 017 121 A (HENKEL KGAA) 15 October 1980 (1980-10-15) claims 1,3 page 3, line 5 -page 4, line 2 | 1 |
| A | EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21 September 1988 (1988-09-21) claims 1-6 page 14, line 54 -page 15, line 2 page 17; example 1 | 1 |
| A | EP 0 294 642 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 14 December 1988 (1988-12-14) claims 1-3 | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03593

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| EP 1000959 A | 17-05-2000 | DE 19852621 A | | 18-05-2000 |
| | | AU 1162400 A | | 05-06-2000 |
| | | WO 0029663 A | | 25-05-2000 |
| | | US 6242554 B | | 05-06-2001 |
| EP 0837103 A | 22-04-1998 | US 5707434 A | | 13-01-1998 |
| | | AU 717379 B | | 23-03-2000 |
| | | AU 4098897 A | | 23-04-1998 |
| | | CA 2218276 A | | 16-04-1998 |
| | | JP 10147715 A | | 02-06-1998 |
| EP 0837104 A | 22-04-1998 | US 5707435 A | | 13-01-1998 |
| | | AU 717351 B | | 23-03-2000 |
| | | AU 4098997 A | | 23-04-1998 |
| | | CA 2218250 A | | 16-04-1998 |
| | | JP 10147716 A | | 02-06-1998 |
| EP 0017122 A | 15-10-1980 | DE 2912484 A | | 16-10-1980 |
| | | AT 3749 T | | 15-06-1983 |
| | | DE 3063734 D | | 21-07-1983 |
| EP 0017121 A | 15-10-1980 | DE 2912485 A | | 09-10-1980 |
| | | AT 3115 T | | 15-05-1983 |
| | | DE 3062802 D | | 26-05-1983 |
| EP 0282720 A | 21-09-1988 | DE 3705121 A | | 01-09-1988 |
| | | DE 3884427 D | | 04-11-1993 |
| | | ES 2059409 T | | 16-11-1994 |
| | | US 4833225 A | | 23-05-1989 |
| EP 0294642 A | 14-12-1988 | DE 3719086 C | | 27-10-1988 |
| | | DE 3878740 A | | 08-04-1993 |
| | | ES 2054733 T | | 16-08-1994 |
| | | US 4891166 A | | 02-01-1990 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Altenzeichen

PCT/EP 01/03593

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/388 D06M15/643

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP 1 000 959 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 17. Mai 2000 (2000-05-17) Ansprüche 1-4 Seite 4, Zeile 21 - Zeile 24 Seite 4; Beispiel 1 | 1 |
| A | EP 0 837 103 A (DOW CORNING) 22. April 1998 (1998-04-22) Anspruch 1 | 1 |
| A | EP 0 837 104 A (DOW CORNING) 22. April 1998 (1998-04-22) Anspruch 1 | 1 |
| A | EP 0 017 122 A (HENKEL KGAA) 15. Oktober 1980 (1980-10-15) Anspruch 1 | 1 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundliegenden Prinzips oder der ihr zugrundliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

21. August 2001

28/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03593

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | EP 0 017 121 A (HENKEL KGAA) 15. Oktober 1980 (1980-10-15) Ansprüche 1,3 Seite 3, Zeile 5 -Seite 4, Zeile 2 | 1 |
| A | EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21. September 1988 (1988-09-21) Ansprüche 1-6 Seite 14, Zeile 54 -Seite 15, Zeile 2 Seite 17; Beispiel 1 | 1 |
| A | EP 0 294 642 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 14. Dezember 1988 (1988-12-14) Ansprüche 1-3 | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03593

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--|--|
| EP 1000959 | A | 17-05-2000 | DE 19852621 A AU 1162400 A WO 0029663 A US 6242554 B | 18-05-2000 05-06-2000 25-05-2000 05-06-2001 |
| EP 0837103 | A | 22-04-1998 | US 5707434 A AU 717379 B AU 4098897 A CA 2218276 A JP 10147715 A | 13-01-1998 23-03-2000 23-04-1998 16-04-1998 02-06-1998 |
| EP 0837104 | A | 22-04-1998 | US 5707435 A AU 717351 B AU 4098997 A CA 2218250 A JP 10147716 A | 13-01-1998 23-03-2000 23-04-1998 16-04-1998 02-06-1998 |
| EP 0017122 | A | 15-10-1980 | DE 2912484 A AT 3749 T DE 3063734 D | 16-10-1980 15-06-1983 21-07-1983 |
| EP 0017121 | A | 15-10-1980 | DE 2912485 A AT 3115 T DE 3062802 D | 09-10-1980 15-05-1983 26-05-1983 |
| EP 0282720 | A | 21-09-1988 | DE 3705121 A DE 3884427 D ES 2059409 T US 4833225 A | 01-09-1988 04-11-1993 16-11-1994 23-05-1989 |
| EP 0294642 | A | 14-12-1988 | DE 3719086 C DE 3878740 A ES 2054733 T US 4891166 A | 27-10-1988 08-04-1993 16-08-1994 02-01-1990 |